

京都大学教育研究振興財団助成事業
成果報告書

2024 年 7 月 30 日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会長 藤 洋作 様

所属部局・研究科 工学研究科

職名・学年 博士後期課程・D1

氏名 柳原 拓海

助成の種類	令和6年度 ・ 国際研究集会発表助成			
研究集会名	第29回IUPAC光化学シンポジウム (PhotoIUPAC2024)			
発表形式	<input type="checkbox"/> 招待 ・ <input type="checkbox"/> 口頭 ・ <input checked="" type="checkbox"/> ポスター ・ <input type="checkbox"/> その他()			
発表題目	Development of Luminescent Functional Materials Based on Aryl-Modified Anionic Carboranes			
開催場所	スペイン・バレンシア			
渡航期間	2024 年 7 月 14 日 ～ 2024 年 7 月 19 日			
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有()			
会計報告	交付を受けた助成金額	350,000円		
	使用した助成金額	350,000円		
	返納すべき助成金額	0円		
	助成金の使途内訳	費目	金額(円)	
		航空運賃	266,460	
		宿泊費(一部)	78,504	
		滞在費		
		学会参加費		
その他(現地交通費)		5,036		
	以上に助成金を充当			
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)この度は助成いただきましてありがとうございます。国際研究集会への参加および発表を通じて貴重な経験を得ることができました。申請書の作成や手続きも簡潔にさせていただいており、大変ありがたく思います。			

成果の概要 / 柳原拓海

【学会の概要】

今回私が参加した IUPAC 光化学シンポジウム (PhotoIUPAC 2024) は、約 60 年前の初開催から数えて第 29 回目に当たる。この会議は国際純正応用化学連合 (IUPAC) により主催され、隔年で開催される、光化学に関する著名な国際会議である。本年は世界各地から 500 人を超える光化学に携わる化学者が一堂に会した。また、開催期間中には当該分野を牽引する著名な先生による基調講演や受賞講演、24 件の招待講演、192 件の口頭発表、その他 400 件近くのポスター発表が行われた。口頭発表は 3 会場で行われ、最新の研究発表や著名な先生による当該分野のまとまった講演をじっくり聴講することができ、非常に有意義な会であった。ポスター発表は発表時間以外も見回ることができ、コーヒブレイク中などの時間も利用して活発な議論が行われていた。懇親会においては、自身の研究と関連深い研究をしている他国の参加者と不慣れながらも話すことができ、貴重な機会になった。

【発表の概要】

発表形式：シンポジウム (ポスター)

発表題目：Development of Luminescent Functional Materials Based on Aryl-Modified Anionic Carboranes

水素・ホウ素・炭素原子から構成されるホウ素クラスター化合物を「カルボラン(CB)」と総称する。CB の一つである中性分子オルトカルボラン(*o*CB; C₂B₁₀H₁₂)は、炭素原子に π 共役系分子を修飾すると、電子受容部位として機能する。特に励起状態において、*o*CB の「 π 平面の回転」と「C-C 結合の伸長」により、ねじれ型分子内電荷移動(TICT)発光が生じる。*o*CB は嵩高い球状骨格のため、固体状態でも回転可能であり、固体状態でも高効率な TICT 発光が得られる。さらに力や温度、蒸気などの刺激に応答して発光色に変化する優れた機能性を有する。

CB 自体には異なる多数の異性体が報告されているが、*o*CB 以外では π 共役系との連結や光学物性調査は行われてこなかった。特にアニオン性の CB(CBA)は負電荷がクラスター全体に非局在化する。それらの電子状態は通常のアニオンとは大きく異なるため、新奇機能が期待される。

上記背景を踏まえて筆者らは、頂点・炭素数が異なる三つ CBA、*c*10CBA・*c*12CBA・*n*CBA に着目した(図 1)。これら CBA の炭素原子上に芳香族を修飾した化合物を研究対象と、負電荷を有する共役系発光体の創出を試みた。その結果、種々の芳香族修飾 CBA の光物理過程の解明に加えて、対カチオンによる機能制御を達成した。

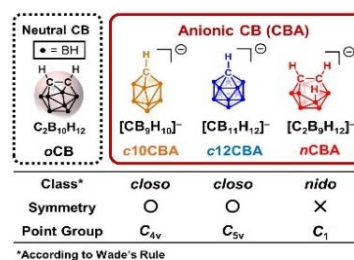


Figure 1. Classification of CBAs.

1. 種々の CBA 骨格による発光種の違いの考察

図 2a にアセトニトリル溶液におけるピレン修飾 CBA の光学測定結果を示す。PYc10 および PYc12 はピレン由来の局所励起(LE)発光を示すのに対し、PYn は TICT 発光を示した。これらは理論計算によっても再現している(図 2b)。これら発光種の違いは CBA 骨格の対称性に由来することが示唆された(図 2c)。すなわち、クラスターの対称性の違いが HOMO 準位の違いに現れていると考察した。

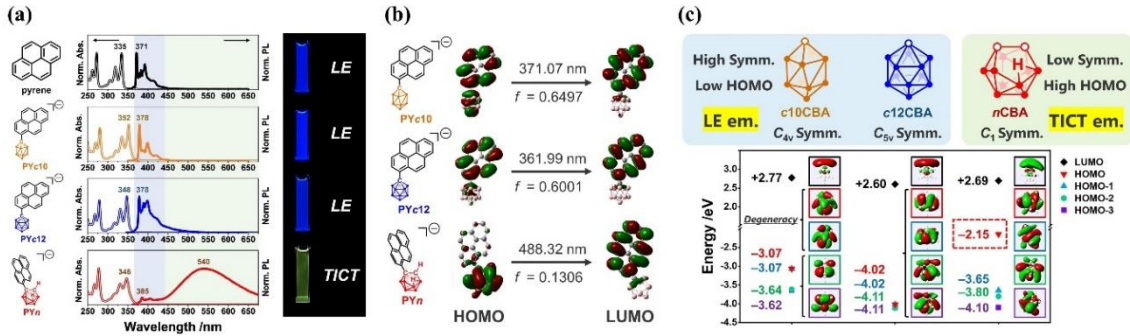


Figure 2. (a) UV-vis absorption and PL spectra of pyrene-modified CBAs in 1.0×10^{-5} M acetonitrile solution. (b) Molecular orbitals in the S_1 state (f : oscillator strength). (c) Molecular orbitals and their energy level of each CBA skeleton.

2. TICT 発光過程と対カチオンを利用した固体発光機能

上記 TICT 過程は固体発光機能にも応用可能である(ANTn)。図 3a に固体状態における光物理過程を示す。すなわち、「 π 平面の回転の自由度」を結晶化度や温度などの分子外部環境に応じて、変化させることが可能であることが示唆された(図 3b,c)。特筆すべきはこれら刺激応答性を対カチオンによって制御できる点にある(図 3d)。これは対カチオンのサイズや ANTn との静電相互作用の違いに起因すると考えられる。

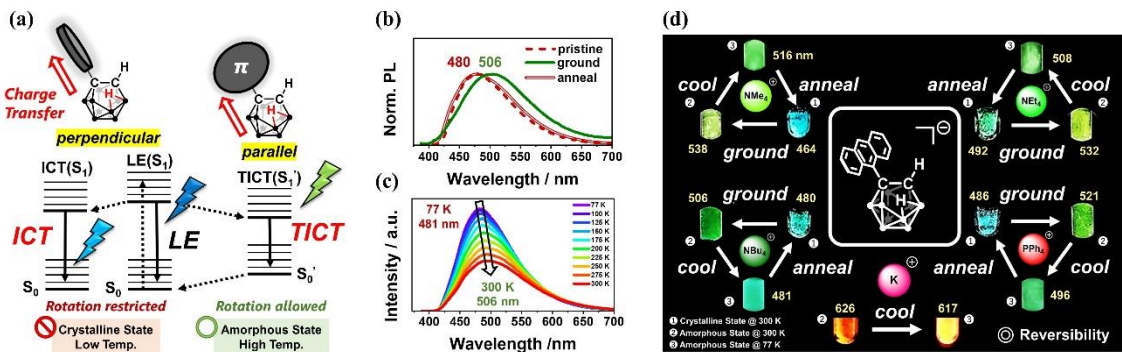


Figure 3. (a) Photophysical process of ANTn in the solid state. (b) PL spectra of ANTn in the solid state (counter cation, NBu_4^+ ; ground, ground by metal spatula; anneal, heated at 110°C). (c) Variable temperature PL spectra of ANTn in the amorphous state (counter cation: NBu_4^+). (d) Stimuli-responsive properties of ANTn in various counter cations.

本学会で発表することで、我々同様に発光材料の開発を行っている研究者と意見交換を行うことができ、有意義な機会となった。今回の機会は今後の研究活動の糧にしていきたい。